

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-69914

(43)公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/90			H 0 1 M 4/90	M
4/92			4/92	

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平8-242677

(22)出願日 平成8年(1996) 8月26日

(71)出願人 000228198

エヌ・イーケムキャット株式会社
東京都港区浜松町2丁目4番1号

(72)発明者 伊藤 賢

千葉県市川市南大野2-4 B507

(72)発明者 橋本 剛

千葉県市川市曾谷5-14-14 市川マンシ
ョン303号

(72)発明者 加藤 克昭

静岡県沼津市杉崎町12-40 シティラック
沼津108

(74)代理人 弁理士 岩見谷 周志

(54)【発明の名称】 空格子点型格子欠陥を有するカーボン担持白金スケルトン合金電極触媒

(57)【要約】

【課題】 電気化学的酸素還元活性に優れ、しかも卑金属成分の少ない白金合金粒子を有する、電極用担持白金触媒を提供すること。

【解決手段】 ガリウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群の少なくとも1つの卑金属と白金との合金にして、空格子点型格子欠陥構造を有する合金が、導電性カーボン粉末に担持されてなる電極触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガリウム、バナジウム、クロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群の少なくとも1つの卑金属と白金との合金にして、空格子点型格子欠陥構造を有する合金が、導電性カーボン粉末に担持されてなる電極用触媒。

【請求項2】 リン酸型燃料電池用カソード触媒である請求項1に記載の触媒。

【請求項3】 陽イオン交換膜型燃料電池用カソード触媒である請求項1に記載の触媒。

【請求項4】 請求項1に記載の触媒及び撥水性結着材が導電性でガス透過性の支持部材に決着されてなる電極。

【請求項5】 リン酸型燃料電池用カソードである請求項4に記載の電極。

【請求項6】 陽イオン交換膜型燃料電池用カソードである請求項4に記載の電極。

【請求項7】 ガリウム、バナジウム、クロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群の少なくとも1種と白金との合金を導電性カーボン粉末に担持させる第一の工程と、該合金の結晶格子から卑金属原子の少なくとも一部を除去して空格子点型格子欠陥構造を生ぜしめる第二の工程とを有する、請求項1に記載の電極触媒の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はリン酸型燃料電池や陽イオン交換膜型燃料電池等の酸電解質型燃料電池用電極触媒に関する。

【0002】

【従来技術】従来、リン酸型燃料電池の電極触媒としては200℃程度の高温のリン酸に対する耐蝕性を有する白金(Pt)を導電性カーボン粉末担体に分散担持してなる触媒が使用されてきた。さらに近年、カソードにおける酸素還元反応の活性を上げる目的でガリウム、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅等の卑金属元素と白金との合金を導電性カーボン粉末に担持してなる触媒が開発された(米国特許第4186110号、米国特許第4447506号、特開昭60-7941号、特開昭61-8851号、特開昭62-163746号等)。他方、陽イオン交換膜型燃料電池の電極触媒としては古くは白金ブラック触媒が用いられたが白金の使用量を低減すべく白金を導電性カーボン粉末に高分散担持させた触媒が使用されるようになった。ここでもカソードの酸素還元活性を向上させるべく卑金属との合金触媒が探索されている(G. Tamizhmani, & G. A. Capuano, J. Electrochem. Soc. Vol. 141, No. 4 (1994))。

【0003】このような白金合金担持触媒は、通常、以

下の製法で調製される。まず白金を導電性カーボン粉末に担持させた白金担持カーボン粉末を調製し、次いでこの白金担持カーボン粉末を卑金属元素の塩などの化合物の水溶液中に添加し水酸化ナトリウムやアンモニア等のアルカリまたはヒドラジン、ホルマリン等の還元剤で卑金属成分を白金担持カーボン上に固定化し、窒素気流中または水素気流中で800℃から1000℃の高温処理することにより卑金属を白金と合金化させる。

【0004】このような担持白金合金触媒はその前駆体の担持白金触媒に比べて酸素還元活性が向上するために、リン酸型燃料電池用カソード触媒として使用すると電池の電流-電圧特性(I-V特性、以下同様)が大幅に向上することが知られている。

【0005】特開平3-127459号公報では、このような担持合金触媒の製造においては使用された卑金属のすべてが完全には合金化しないで一部がカーボン表面に析出付着するとされ、遊離している卑金属を酸の希薄水溶液による洗浄で除去することにより、触媒の電解質に対する濡れを抑制し電池の長寿命化を図るべきことが提案されている。

【0006】また、ラネーニッケルに代表されるスケルトン触媒の効用は古くから知られている。担体に担持されない白金と卑金属との合金電極から卑金属成分を溶出せしめた白金スケルトン触媒電極は1960年代に燃料電池用電極として検討された(米国特許第3、429、750)。他方、担持Pt-Fe合金触媒からFeを除去した担持白金スケルトン触媒(米国特許第4、187、200号)が水素化反応に高活性を示すことも知られているが、電極用触媒として有用であることは記載されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】酸電解質と酸素が共存する燃料電池の使用条件下では、白金と合金化していない卑金属のみではなく、卑金属と白金との合金結晶中の卑金属も徐々に電解質に溶出することが避けられない。電解質中に溶出した卑金属は電池内のより卑なる電位の個所で還元されて析出するか、あるいはより低温部分で溶解度が低下して結晶化析出し、ガス拡散電極の細孔を塞ぐ恐れがある。また、特に陽イオン交換膜型燃料電池の場合、卑金属イオンが電解質と反応して電解質の導電性を低下させる恐れもある。このため燃料電池の長寿命化を図るには、合金中の卑金属の溶出を低減することが求められている。

【0008】他方、卑金属と白金との担持合金触媒は通常その調製工程で高温での合金化処理が不可欠である。この高温処理によって白金は卑金属と合金化するとともにまた粒子成長も起こしてしまう。この為、例えば平均結晶粒子径50Å(オングストローム、1Å=0.1nm, 以下同様)以下の白金合金触媒を調製することは必ずしも容易ではなかった。このため燃料電池用電極触媒

として酸素還元を高活性な合金の結晶形を保持しなおかつ微細化されしかも卑金属成分の少ない白金合金粒子を有する担持白金触媒が望まれた。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために本発明の発明者らはカーボンに担持された白金合金の結晶形が燃料電池電極触媒としての活性と寿命に及ぼす影響について鋭意検討を重ねた結果、特定の卑金属成分と白金との合金結晶から卑金属成分を選択的に除去してなるスケルトン触媒が燃料電池電極触媒として予想以上の高活性と長期安定性を示すことを見だし、本発明を成すに至った。

【0010】即ち、本発明の触媒は、ガリウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群から選ばれる少なくとも1種の卑金属と白金との合金にして、空格子点型格子欠陥構造を有する合金（以下、白金スケルトン合金という）が、導電性カーボン粉末に担持されてなるもの（以下、カーボン担持白金スケルトン合金触媒という）である。

【0011】

【発明の実施の形態】

触媒

白金スケルトン合金

本発明の触媒の活性金属である白金スケルトン合金は、微細粒子状態で導電性カーボン粉末担体に担持される。

【0012】白金スケルトン合金は、その前駆体である白金-卑金属合金の結晶格子中の卑金属が少なくとも部分的に除去されたものであるが、この前駆体合金は置換型固溶体合金である。一般に、単身白金は面心立方晶（fcc）であるが、白金とその他の金属元素との間で形成される置換型固溶体合金には種々の結晶形があり得る。しかし、ガリウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群から選ばれる少なくとも1種の卑金属と白金との間で形成される固溶体合金は不規則性面心立方晶か規則性立方晶もしくは規則性正方晶のいずれかである。しかもこれらの合金はそのX線回折において主回折線（111）に対応する回折角 2θ は単身白金のそれに比べて高角度側にあり、立方晶合金の結晶格子定数 a_c あるいは正方晶合金の格子定数 a_c および c_c は単身白金の格子定数 a_o に対して $a_c < a_o$ 。または $a_c \{ 3 / (2 + a_c^2 / c_c^2) \}^{1/2} < a_o$ なる関係にある。このような白金-卑金属合金から合金の結晶形を保持したまま、卑金属成分のみを少なくとも一部選択的に除去すると卑金属元素が占めていた格子点が空になって空格子点型格子欠陥を有する合金すなわち白金スケルトン合金が得られることが分かった。卑金属の除去の度合いが高ければ合金粒子の割れによる合金の微細化が進行する。

【0013】このような白金スケルトン合金結晶は元の固溶体合金よりその組成において白金の割合が増えてい

るにもかかわらず、元の結晶形を保持しているため単身白金に比べてはもとより、対応する組成の（実質的に空格子点を含まない）固溶体合金よりも高い酸素還元活性を示す。

【0014】本発明のカーボン担持白金スケルトン合金触媒において、白金および卑金属の導電性カーボン担体への担持量および白金対卑金属の原子比は特に限定されないが、触媒全体に対する白金の担持量は1%～60%（触媒全体に対する金属の担持量を重量基準で表す、以下同様）が好ましく、5%～50%が特に好ましい。さらに、リン酸型燃料電池用カソード触媒では5%～30%が特に好ましく、陽イオン交換膜燃料電池用カソード触媒では20%～50%が特に好ましい。

【0015】白金スケルトン合金に残存する卑金属の量は極端に言うとも0%でもよいが、そのように完全に除去する実用上の利点はない。通常、該白金スケルトン合金における白金対卑金属の原子比は1:1～1:0.05が好ましく、1:0.5～1:0.1が特に好ましい。

【0016】導電性カーボン粉末

本発明の触媒に担体として用いられる導電性カーボン粉末としては、燃料電池電極触媒用担体として公知のものを使用することができる。すなわちBET比表面積50～1500 cm²/g、グラファイト（002）結晶子径7～80 Å、同結晶面間隔 d_c （002）3.40～3.70 Å、DBP吸油量50～700 ml/100 g Cの特性を有するオイルファーネスブラックやアセチレンブラック等のカーボンブラック粉末が使用される。これらのカーボンブラックは酸電解質燃料電池の使用条件下における耐久性を増すために不活性ガス中または真空中1600℃～2800℃で熱処理してグラファイト化度を上げてよいし、また水蒸気雰囲気中500℃～900℃で熱処理して揮発性成分を除去しかつ触媒活性金属の担持安定化のための表面粗さを向上させてもよい。特に、リン酸型燃料電池用カソード触媒担体としては、BET比表面積50～180 m²/g、グラファイト（002）結晶子径10～70 Åの少なくとも部分グラファイト化カーボンブラックが好適であり、陽イオン交換膜燃料電池用カソード触媒担体としてはBET比表面積120～1500 m²/g、グラファイト（002）結晶子径7～35 Åのカーボンブラックが特に好ましい。

触媒の製造方法

このような空格子点型格子欠陥構造を有する本発明のカーボン担持白金スケルトン合金触媒は以下のようにして製造される。

【0017】すなわち、第一の工程においてまず、ガリウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群から選ばれる少なくとも1種の卑金属と白金との固溶体合金を導電性カーボン粉末に高分散状態で担持させ、次いで第二の工程において、

該カーボン担持白金合金触媒の結晶格子から、その結晶形を保持したまま卑金属成分のみを少なくとも一部、選択的に除去する処理を施すことにより空格子点型格子欠陥構造を生ぜしめることによって製造される。

【0018】第一の工程のカーボン担持白金合金の製造方法は、白金と上記卑金属とが十分に合金化し、カーボン上に高分散状態の規則性合金もしくは不規則性の固溶体合金を形成する限りは限定されない。触媒成分の一段階担持+熱処理合金化法、多段階担持+熱処理合金化法、白金担持カーボン粉末への卑金属の合金化担持法（無電解めつき法）等の公知の各種の製法を適用することができる。

【0019】合金化の度合として、カーボンに担持された卑金属の大部分（90%以上）が白金との合金として存在し、カーボン上に白金と離れて存在する卑金属は10%未満であり、また担持された白金の大部分（90%以上）が卑金属との合金として存在し、白金単身で存在する割合は10%未満であることが好ましい。このような十分な合金化を達成するには、例えば、二段階担持+熱処理合金化法では、まずカーボン粉末に高分散状態で白金を担持させ白金担持カーボン粉末を製造し、次いでこれを上記の卑金属元素の塩の希薄水溶液中にスラリー化しアルカリ処理や湿式還元等で卑金属元素を白金担持カーボン上に吸着若しくは固定化し、ろ過、洗浄、乾燥して、卑金属を担持させた白金担持カーボン粉末を調製し、これを窒素、ヘリウム等の不活性ガス中、または真空中、あるいは水素ガス気流下で、カーボン担体に担持された卑金属と白金を完全に合金化させるに必要なかつ十分に、生成した合金結晶の過度の凝集（シンタリング）を来さない程度の温度に、必要かつ十分な時間保持した後、室温まで冷却すればよく、所要のカーボン担持白金合金触媒を得る方法による。熱処理合金化の温度は、例えば750℃～1000℃、より好ましくは800℃～900℃であり、保持時間は1分～5時間でよく、より好ましくは20分～2時間の範囲である。

【0020】第一の工程で得られた中間体が十分な合金化状態にあることは各種の方法で確認できる。例えば微視的には粉末の分析透過電子顕微鏡観察で確認される。すなわち30万倍～100万倍の倍率の透過電子顕微鏡（TEM）像において、一次粒子径数百Åのカーボン粒子の表面に担持された直径数十Åの金属粒子のどの粒子もそのエネルギー分散X線分析（EDX）は粉末全体（バルク）の合金組成とほとんど合致した元素分析値を与え、他方カーボン担体のどの部分のEDXも卑金属元素や白金のそれぞれ単独の有意な存在を示さないことで確認できる。

【0021】合金化状態は巨視的には、固溶体合金の組成対格子定数プロットで確認できる。すなわち白金と卑金属の原子比を変えて一連の組成のカーボン担持白金合金触媒を調製し、各々の合金のX線回折格子定数を測定

して、組成：格子定数をX-Yプロットした時、その組成範囲で完全な固溶体合金が生成していればベガード（Vegard）則が成立し、合金の格子定数は単身白金と単身卑金属とのそれぞれの格子定数を結ぶ対角線もしくはそれに近い曲線に乗る。

【0022】次に本発明の触媒の製法の第二の工程について述べる。第二の工程は第一の工程で得られた該カーボン担持白金合金の結晶格子から、カーボン担体の構造と物性を保持したまま、かつその上に担持された白金合金の結晶形を保持したまま、卑金属成分のみを少なくとも一部分、選択的に除去する処理を施すことにより空格子点型格子欠陥構造を生ぜしめ、カーボン担持白金スケルトン合金を得る工程である。

【0023】カーボン担体の構造と物性を変化させず白金合金の結晶形を保持したまま合金格子から卑金属元素のみを選択的に除去する方法であればその方法は制約されない。例えば、カーボン担持白金合金を、卑金属元素を溶解させるが白金は溶解させない酸の水溶液で処理（液相リーチング）するか、卑金属元素と揮発性化合物を形成するが白金とは揮発性化合物を形成しない元素または化合物のガス、例えば塩素（Cl₂）や一酸化炭素（CO）の気流下で熱処理する（気相リーチング）等の公知の方法を適用することができる。卑金属元素の除去率は特に制限がない。前述したように、合金の結晶格子から結晶形を変えずに卑金属を完全に除去してもよいし、除去することは不可能ではないが、実用上不可欠ではない。通常、元の白金固溶体合金中の卑金属の含有量の20%以上99%以下の割合を除去し、好ましくは30%以上95%以下である。

【0024】過度にリーチングしようとする結晶形の変化が起こり好ましくない。またリーチング中またはリーチング後に熱を掛け過ぎたり、合金中の白金の溶解が起こるような条件でリーチングすると白金の格子定数が変化し、リーチング後の組成に対応した白金リッチな固溶体合金の平衡の格子定数に変化してしまうため（すなわち空格子点を持たない結晶構造の合金に変化するため）好ましくない。

【0025】卑金属のリーチング処理に伴って担体である導電性カーボンの構造や物性が大幅に変化することも好ましくない。カーボンの構造が切断されたり、表面の腐食が進行したりすると、担持されている白金スケルトン合金の脱落、溶解、凝集等が起こる恐れがある。

【0026】カーボン担体の構造、物性を変化させず、前駆体である担持された白金固溶体合金の結晶形を保持しつつ結晶格子中の卑金属を選択的に除去する方法として特に好ましいのは、白金固溶体合金担持カーボン粉末を、酸素分圧を空気より低めた雰囲気下、好ましくは実質的に酸素を含まない雰囲気下、例えば窒素気流下、100℃～200℃の熱リン酸中、または、室温～100℃の硫酸の水溶液中に懸濁させ、一定時間攪拌保持した

後冷却し、ろ過し、温脱イオン水でろ液の電導度 $20 \mu\text{s}/\text{cm}$ 以下まで洗浄し、次いで真空中または窒素ガス気流下 110°C で乾燥して得られる。鉍酸としては硫酸、硝酸が好ましく、その濃度は $0.1 \sim 1.0\text{N}$ が好ましい。熱リン酸の濃度は $85 \sim 105\%$ が好ましい。このような酸による湿式リーチングを、大気雰囲気下で行うと触媒スラリーが酸素と接触する界面で触媒は 1V 以上の開回路電位に晒され、合金中の白金の溶出が起きたり、担体カーボンの腐食が進行するので好ましくない。大気雰囲気下では白金スケルトン合金の格子定数が大幅に白金リッチ固溶体合金のそれに近づく傾向がある。

【0027】第二の工程によって、カーボン担持白金スケルトン合金が生成していることは以下のようにして確認される。まず得られた触媒の元素分析から、最初の担持合金中の卑金属成分のみが除去され、白金およびカーボンが回収されていることを確認する。しかも触媒の粉末法XRDによって、もとの白金固溶体合金の結晶形が保持され、格子定数が若干の変化を生じることはあるものの実質的には元の固溶体合金のまま保持されており、別途調製されたリーチング後の組成に対応する卑金属成分の少ない担持固溶体合金の格子定数よりむしろ元の卑金属リッチな担持固溶体合金のそれに近いことを確認する。

【0028】さらに、本発明の担持白金スケルトン合金が空格子点型格子欠陥構造すなわち非平衡の結晶構造をもっていることば以下のようにして確認される。本発明のカーボン担持白金スケルトン合金触媒の粉末を不活性ガス雰囲気下または真空中で *in situ* のXRDにかける。室温から合金化を行う際の熱処理温度まで徐々に昇温していくと、合金の結晶形および格子定数は白金スケルトン合金のそれから、卑金属が除去された白金リッチの組成に対応する固溶体合金のそれへと変化してゆくことが確認される。室温まで冷却しても昇温中に起こった結晶形および格子定数の変化は保持されており、もはや元の白金スケルトン合金の結晶形および格子定数には戻らない。すなわち第二の工程で得られたカーボン担持白金スケルトン合金触媒においては、白金合金は卑金属が除去された白金リッチな組成においてなお卑金属リッチな組成での平衡の結晶形と格子定数を保有しているものであり、空格子点型格子欠陥構造と同定される。

【0029】触媒のBET表面積の測定、XRDカーボングラファイト(002)結晶子径および結晶面間隔の分析から担体カーボンの構造、物性に变化がないことが確認される。

【0030】こうして得られる本発明のカーボン担持白金スケルトン合金触媒の白金結晶子径にも特に制限はないが $15 \sim 100\text{\AA}$ が好ましく、 $20 \sim 60\text{\AA}$ が特に好ましい。

【0031】白金の金属表面積にも制限はないが $30 \sim$

$200\text{m}^2/\text{g Pt}$ が好ましく、 $50 \sim 150\text{m}^2/\text{g Pt}$ が特に好ましい。なお本明細書においては、白金の金属表面積は、触媒電極のサイクリックボルタメトリーのカソードスイープにおける白金表面への水素吸着の電気量を測定して得られる電気化学的金属表面積 $\text{E.C. MSA} (\text{m}^2/\text{g Pt})$ で表す。

【0032】特性

本明細書においては、触媒の電気化学的酸素還元活性は質量活性により評価される。質量活性は次のようにして求められる。触媒電極を用いた酸素極半電池 (O_2 ハーフセル) において水素基準電極 (RHE、以下同様) に対してプラス 900mV の電位で得られる電流密度 (mA/cm^2) をもとめ、これを電極単位面積当たりの白金被覆量 ($\text{mg Pt}/\text{cm}^2$) で除すことにより、単位白金質量当たりの電流密度すなわち質量活性 ($\text{mA}/\text{mg Pt}$) が得られる。

【0033】より具体的には、まず、後述する電極調製法にしたがってカーボン担持触媒粉末を撥水性結着材とともにカーボンペーパーに結着させガス拡散電極を形成し、その触媒被覆層側を 200°C の 105% 熱リン酸中に、他方の面を酸素 (O_2) ガス流通下に配置してハーフセル装置に組み込み、水素基準電極 (RHE) に対し 900mV (I R-f r e e) を負荷した時の電流密度 (mA/cm^2) を求め、これを電極単位面積当たりの白金担持量 ($\text{mg Pt}/\text{cm}^2$) で割って質量活性 ($\text{mA}/\text{mg Pt}$) を求める。

【0034】本発明のカーボン担持白金スケルトン合金触媒においては白金は著しく高活性化されている。特に燃料電池用カソード触媒として用いた場合、単身白金担持触媒に比べては勿論のこと、空格子点をもたない前駆体の担持白金合金触媒や卑金属除去後の組成に対応した空格子点をもたない担持合金触媒のいずれに比べても、高い酸素還元活性を示す。

【0035】典型的なカーボン担持白金 ($20\% \text{Pt}/\text{C}$) 触媒電極の質量活性は $39\text{mA}/\text{mg Pt}$ であり、公知のカーボン担持卑金属リッチ白金-卑金属合金 ($19\% \text{Pt}-6\% \text{Cu}/\text{C}$) 触媒Aおよび白金リッチ白金-卑金属合金 ($20\% \text{Pt}-1.5\% \text{Cu}/\text{C}$) 触媒Bの質量活性はそれぞれ $69\text{mA}/\text{mg Pt}$ および $70\text{mA}/\text{mg Pt}$ であるのに対し、触媒A由来の本発明のカーボン担持白金スケルトン合金 ($20\% \text{Pt}-2.6\% \text{Cu}/\text{C}$) 触媒のそれは $80\text{mA}/\text{mg Pt}$ と公知触媒のいずれに比較しても高活性である。

【0036】また本発明のカーボン担持白金スケルトン合金触媒を空気極カソードに用い、通常のカーボン担持白金触媒をアノードに用いてこの一対の電極で 105% リン酸を含浸させた SiC マトリックスシートを挟み小型単電池を構成し、カソードに空気を、アノードに水素ガスまたは水素 80% と CO_2 20% とからなる改質モデルガスを流し、セル温度 $190^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ の範囲の

一定温度で数千時間以上の長期運転試験を行うと、本発明の触媒をカソードとする単電池は、白金単身の触媒や空格子点をもたない前駆体の担持白金合金触媒や卑金属除去後の組成に対応した空格子点をもたない担持合金触媒のいずれに比べても初期の端子電圧が高く、かつ一定電流密度で運転した場合の端子電圧劣化速度が小さく、より安定化されていることが判った。

【0037】燃料電池電極

次に、本発明のカーボン担持白金スケルトン合金触媒を使用した燃料電池用電極について述べる。

【0038】この燃料電池用電極は、前記のカーボン担持白金スケルトン合金触媒と、撥水性結着材とが導電性かつ多孔質の支持基質に結着されてなるものである。さらに、特にリン酸型燃料電池用電極としては、耐酸性の支持基質であることが必須である。

【0039】撥水性結着材としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフルオロエチレンプロピレン、ペルフルオロアルコキシポリエチレン等のポリマーバインダーが使用され、導電性かつ耐酸性の多孔質支持基質としては予め上記撥水材で撥水処理を施したガス透過性のカーボンペーパーやタンタル、ニオブ等の金属メッシュスクリーンなどが使用される。これは特に酸電解質燃料電池用電極、中でもリン酸型燃料電池の酸素還元カソードとして有用である。

【0040】本発明の電極は、例えば以下のように製造される。まず上記のとおり得られたカーボン担持白金スケルトン合金触媒粉末を、ポリテトラフルオロエチレンの懸濁液と混合し、均一な懸濁液とする。一方同様な耐酸性ポリマー材料により予め脱水処理を施したカーボンペーパーを用意し、この上に上記触媒と撥水性結着材との均一混合懸濁液をろ過吸引法またはスプレー法、ロールコーター法等で被覆、圧着し、不活性ガス雰囲気中で焼成することにより製造される。

【0041】白金スケルトン合金は電極支持基質上に触媒的に有効な量だけ存在することが好ましく、これは一般的に電極支持基質の幾何学的表面積 1 cm^2 当たり白金にして $0.1\sim 3\text{ mg}$ の範囲であり、より好ましくは $0.2\sim 2\text{ mg}$ 、さらに好ましくは $0.5\sim 1\text{ mg}$ である。

【0042】上記電極は、ボタン電池電極、ガスセンサー用電極、電解用電極等のガス拡散電極としても利用し得るが、酸電解質燃料電池用電極として特に適している。このような燃料電池に用いられる電解質としてはリン酸、硫酸、塩酸やトリフルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、ポリトリフルオロエチレンスルホン酸等の超強酸もしくはこれらの混合物が挙げられる。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるもので

はない。

1. 触媒の製造

比較例1（製造例1）カーボン担持白金触媒の製造

$110\text{ m}^2/\text{g}$ なる比表面積を有する熱処理済み導電性カーボンブラック（Cabot. Vulcan XC-72R） 81 g を氷酢酸 4.0 g を含む脱イオン水 1500 ml 中に超音波分散機で分散しスラリー化させた。Pt 9.0 g を $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ として 600 ml の脱イオン水中にアミンとともに溶解させ、白金溶液を調製した。カーボンスラリーを攪拌しながら、これに白金溶液を添加した後、5%の蟻酸水溶液 50 g を還元剤として添加し 95°C まで昇温し、 95°C で30分保持後、室温まで冷却し、ろ過し、脱イオン水で洗浄した。得られたろ過ケーキを窒素気流中 95°C 、16時間乾燥した。得られた $10\text{ wt}\%\text{ Pt/C}$ （C-1*）（*は比較例を意味する、以下同様）は粉末法XRDでPt（111）結晶子径 15 \AA 、面心立方晶格子定数 $a=3.923\text{ \AA}$ であった。

【0044】比較例2（製造例2～9）カーボン担持白金-銅合金触媒の製造

製造例1で得られたPt/C粉末（C*-1） 50 g を脱イオン水 1000 ml に超音波で分散させ均一スラリー化させた。このスラリーを十分激し（攪拌しながらCu 0.435 g を硝酸銅（II）として含む水溶液 150 ml をスラリーに添加した後、5%ヒドラジン希釈水溶液をゆっくり滴下しながらスラリーのpHを8.0に調整した。室温で1時間攪拌後スラリーをろ過し、脱イオン水で洗浄後、得られたケーキを窒素気流中 95°C にて16時間乾燥させた。次いで7容量%水素（残部窒素）の気流中 900°C にて1.2時間加熱保持後、室温まで冷却し、Pt-Cu合金/C（C-2*）を得た。元素分析の結果金属成分含有量はPt $10.2\text{ wt}\%$ 、Cu $0.87\text{ wt}\%$ でありPt：Cu原子比は79%：21%であった。XRDにより面心立方晶固溶体合金の結晶子径は 40 \AA 、格子定数は $a=3.876\text{ \AA}$ であった。なお、合金触媒のXRDスペクトルからは単一の面心立方晶固溶体合金相のみが検出され、単身白金の回折ピークや単身Cuの回折ピークは全く検出されなかった。また分析透過電子顕微鏡観察でカーボンに担持された金属粒子の各々のEDX分析は各粒子毎の合金組成がいずれもバルクのPt：Cu原子比とよく対応しており、ほぼ完全に合金化しており、白金単身あるいは銅単身の粒子はほとんど存在しないことが確認された。

【0045】以下同様に、銅の仕込み量を種々変えてPt：Cu原子比の異なるカーボン担持Pt-Cu固溶体合金（C-3*）～（C-9*）を調製し、XRDにより格子定数を測定した。

【0046】比較例3（製造例10）カーボン担持銅触媒の製造

製造例2において10%Pt/Cの代わりに製造例1で

用いたカーボン粉末45gをスラリー化させ、これにCu5.0gを含む硝酸銅(II)の水溶液を添加した以外は、製造例2と同様に処理して、10%Cu/C触媒粉末(C-10*)を得た。XRDにより担持されたCuの面心立方格子の格子定数は $a = 3.620 \text{ \AA}$ であつ

た。

表1にPt:Cuの原子比(組成)とfcc固溶体合金格子定数をまとめて示す。

【0047】

【表1】カーボン担持Pt-Cu合金の組成と格子定数

触媒No.	金属担持量分析値		組成(原子比)		格子定数 (\AA)
	Pt (wt%)	Cu (wt%)	Pt (%)	Cu (%)	
C-1*	10.30	0	100	0	3.923
C-2*	10.24	0.87	79	21	3.876
C-3*	9.99	1.02	76	24	3.863
C-4*	9.90	1.64	66	34	3.842
C-5*	9.84	3.10	51	49	3.793
C-6*	9.73	5.01	39	61	3.756
C-7*	9.47	6.58	32	68	3.738
C-8*	9.34	8.06	27	73	3.723
C-9*	8.51	14.3	16	84	3.687
C-10*	0	10.1	0	100	3.620

以上カーボン担持Pt-Cu合金触媒中の組成(Pt原子%)と固溶体合金の面心立方格子定数 a との関係を図1に示す。製造例1~10の触媒(C-1*)~(C-10*)の組成と格子定数のプロットは図示のベガード則曲線を与えた。このようにカーボン担持Pt-Cu合金中のPt-Cu合金はベガード則に則ってCu100%からPt100%までの全組成範囲に渡ってほぼ完全な固溶体合金を形成していることが判る。

【0048】実施例1(製造例11)カーボン担持白金スケルトン合金触媒の製造

比較例3のPt-Cu合金触媒(C-9*)粉末20gを蓋付きの300mlテフロンビーカーに入れ105%ポリリン酸160mlを加えてビーカー内を窒素ガスでバージしながらテフロン製攪拌棒で均一な懸濁状態を保持するよう攪拌した。マントルヒーターでビーカーを加熱し200℃に昇温し、4時間攪拌保持した。室温まで冷却後スラリーを、300mlの冷脱イオン水中に注ぎ希釈した後、ろ過し、脱イオン水でろ液の電導度 $20 \mu\text{S/cm}$ 以下まで洗浄し、得られたケーキを95℃で窒素気流中16時間乾燥し、リーチング処理済みPt-Cu合金触媒(C-11)を得た。元素分析から9.8%Pt-1.03%Cu/C(Pt:Cu原子比76:24)の組成であった。ろ液と洗浄液の混合溶液の分析から、Ptの溶出はごくわずか(仕込みのPtの1%以下)でありCuのみが選択的に溶出されたことが判った。XRDより、Pt(111)結晶子径は39 \AA 、面心立方晶で格子定数は $a = 3.745$ であった。ところで図1のベガード則曲線から読み取れる組成Pt:Cu=76:24に対応する合金結晶の格子定数は $a = 3.868$ であった。実際、10%Pt/C(C-1*)から製造例2に従って別途製造したPt:Cu原子比76:24の組成の固溶体合金触媒(C-3*)の格子定数は3.863 \AA であった。

【0049】したがって、C-11はPt:Cu=76:24なる組成でありながら、この組成に対応する固溶体合金の格子定数3.868よりも大幅に小さく出発原料のPt:Cu=16:84なる固溶体合金のそれ $a = 3.687$ に近い格子定数を有していた。Pt-Cu合金中のCuが抜けたにもかかわらず、あたかもCuが存在しているかのような格子定数を与えることから、本触媒(C-11)は空格子点型格子欠陥構造を有するスケルトン触媒と同定された。C-11の粉末を昇温XRDセルに充填し、窒素ガス気流中室温から50℃、100℃、150℃と、50℃間隔で昇温しながら各温度におけるXRDスペクトルを測定したところ300℃では $a = 3.790$ と室温の状態からの変化がほとんど無いにもかかわらず700℃においては $a = 2.852$ と、図1のベガード則曲線に近い格子定数に変化していた。

【0050】このように不活性ガス中高温で加熱すると格子定数が変化することからもC-11は空格子点型格子欠陥構造をもつスケルトン合金触媒であることが確認された。

【0051】図1にC-9*、C-11およびC-3*の位置をプロットした。

【0052】比較例4(製造例12)カーボン担持白金触媒の製造

比較例1において、カーボンブラック粉末72gを氷酢酸8.0g含有脱イオン水中にスラリー化し、Pt18.0g相当の $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ のアンミン水溶液を添加し、5%蟻酸水溶液100gで還元したこと以外は比較例1と同様にして20%Pt/C触媒(C*-12)を製造した。

【0053】比較例5(製造例13)カーボン担持白金一銅合金触媒の製造

製造例12のPt/C触媒(C-12*)50gを用

い、これの脱イオン水スラリー2500mlにCu3.2gを硝酸銅(II)として含む水溶液150mlを添加したこと以外は製造例3と同様に処理してPt-Cu合金/C触媒(C-13*)を得た。元素分析よりドライ換算でPt18.8wt%, Cu6.0wt%を含有し、Pt:Cu原子比50:50、XRDよりPt(111)結晶子径45Å、面心立方晶格子定数 $a=3.790\text{Å}$ なる担持合金触媒であった。C-13*は20% Pt/C由来の合金触媒であるが10% Pt/C由来の担持Pt-Cu合金の組成-格子定数相関図のベガード則曲線に乗っている。

【0054】実施例2(製造例14)カーボン担持白金スケルトン合金触媒(C-14)の製造

製造例13で得られたPt-Cu合金触媒(C-13*)を実施例1において窒素ガス流通下200℃の10%リン酸スラリー中で2時間保持したこと以外は、実施例1と同様に処理してリーチング残渣(C-14)を得た。元素分析によりこれはドライ換算で19.7wt% Pt, 2.6wt% Cu(原子比Pt:Cu=71:29)を含み、XRDによりPt結晶子径38Å、面心立方晶格子定数 $a=3.812\text{Å}$ なる触媒であった。図1よりPt:Cu原子比=71:29に対応する面心立方晶固溶体合金の格子定数は $a=3.852$ であるのでC-14は白金スケルトン触媒と同定された。

【0055】比較例6(製造例15)カーボン担持白金-コバルト合金触媒(C-15*)の製造

製造例12のPt/C触媒(C-12*)50gを脱イオン水にスラリー化しCo3.2gを硝酸コバルト(II)として含む水溶液150mlを添加した事以外は製造例3と同様に処理してPt-Co合金/C触媒(C*-15)を得た。元素分析によりドライ換算でPt18.9wt%, Co5.7wt%(Pt:Co原子比50:50)を含有し、XRDにより結晶子径32Å、格子定数 $a=3.767\text{Å}$ の面心立方晶合金のみからなる担持固溶体合金触媒であった。

【0056】実施例3(製造例16)カーボン担持白金スケルトン合金触媒(C-16)の製造

製造例15で得られたPt-Co固溶体合金/C触媒(C-15*)を実施例1と同様に処理してリーチング残渣C-16を得た。元素分析とXRDによりドライ換算で19.9wt% Pt, 1.2wt% Co(Pt:Co原子比=83:17)の結晶子径29Å、格子定数 $a=3.787\text{Å}$ なる面心立方晶合金と判った。他方製造例15においてCoの仕込み量を0.60gに変えて別途製造(製造例17)したPt-Co固溶体合金触媒

(C-17*)はXRDで面心立方晶格子定数 $a=3.860\text{Å}$ を示した。すなわちC-16はC-17*と同一の組成でありながら格子定数が明らかに小さくCo除去前のCoリッチ合金触媒C-15*に近く、格子点からCoが抜けたスケルトン合金触媒と同定された。

【0057】比較例7(製造例18)カーボン担持白金-ニッケル合金触媒(C-18*)の製造

製造例12のPt/C触媒(C-12*)を用いそのスラリーにNi4.0gを硝酸ニッケル(II)として含む水溶液を滴下した事以外は製造例3と同様に処理してPt:Ni原子比=43:57なる担持Pt-Ni固溶体合金(C-18*)を得た。XRDによれば格子定数 $a=3.762$ なる面心立方晶であった。

【0058】実施例4(製造例19)カーボン担持白金スケルトン合金触媒(C-19)の製造

製造例18で得られたPt-Ni合金触媒(C-18*)を、実施例1における10%ポリリン酸100mlの代わりに0.5Nの硝酸水溶液100mlを用い、窒素ガス流通下60℃で5時間保持した事以外実施例1と同様に処理して、Pt:Ni原子比75:25なる格子定数 $a=3.784\text{Å}$ の面心立方晶合金からなるカーボン担持白金スケルトン合金触媒(C-19)を得た。他方製造例17においてNiの仕込み量を0.85gに変えた以外は製造例17に準じて別途製造(製造例20)されたPt:Ni原子比=75:25のPt-Ni固溶体合金触媒は面心立方格子定数 $a=3.860$ であった。

【0059】以下同様に、20% Pt/C(C*-12)由来の担持Pt-Cr、Pt-Mn、Pt-Ga、Pt-V-FeおよびPt-Fe-Coの各種固溶体合金、それぞれC-21*、C-24*、C-27*、C-30*およびC-33*を調製し、それらから実施例1に準じてCr、Mn、(Ga, Co)、(V, Fe)および(Fe, Co)をそれぞれ除去して対応するカーボン担持白金スケルトン合金触媒(C-22)、(C-25)、(C-28)、(C-31)および(C-34)を得た。これら元の卑金属リッチな白金固溶体合金触媒および白金スケルトン合金触媒の格子定数と、別途製造されたそれぞれのスケルトン触媒相当の組成の担持合金触媒(C-23*)、(C-26*)、(C-29*)、(C-32*)および(C-35*)の格子定数との比較をまとめて表2に示す。

【0060】

【表2】

		固溶体合金 (A)	スケルトン合金 (B)	(B)の組成の固溶体合金 (C)
Pt:Cr	原子比 結晶形 格子定数	C-21* 52:48 fcc不規則性 3.849	C-22 78:22 fcc不規則性 3.857	C-23* 78:22 fcc不規則性 3.879
Pt:Mn	原子比 結晶形 格子定数	C-24* 45:55 正方晶 a=b=4.004 c=3.676	C-25 76:22 正方晶 a=b=3.974 c=3.719	C-26* 76:22 立方晶規則性 3.884
Pt:Ga:Co	原子比 結晶形 格子定数	C-27* 51:24:25 fcc不規則性 3.840	C-28 79:9:12 fcc不規則性 3.856	C-29* 79:9:12 fcc不規則性 3.885
Pt:V:Fe	原子比 結晶形 格子定数	C-30* 50:25:25 fcc不規則性 3.854	C-31 76:13:11 fcc不規則性 3.863	C-32* 76:13:11 fcc不規則性 3.889
Pt:Fe:Co	原子比 結晶形 格子定数	C-33* 48:26:26 立方晶規則性 3.783	C-34 74:13:13 立方晶規則性 3.816	C-35* 74:13:13 fcc不規則性 3.864

比較例8 (製造例36~37) 担持Pt触媒の製造

製造例1において比表面積110m²/gの熱処理済みカーボンブラックの代わりに比表面積260m²/gの未処理カーボンブラック (Cabot社、Vulcan XC-72R) を使用し、製造例11にならってカーボン:Ptの仕込み比を変えたこと以外は製造例1に従って30%Pt/C触媒 (C-36*) および40%Pt/C触媒 (C-37*) を製造した。

【0061】実施例5 (製造例39) カーボン担持白金スケルトン合金触媒

比較例2において10%Pt/C (C*-1) の代わりに30%Pt/C (C-36*) 50gを使用し脱イオン水3000ml中にスラリー化し、Cuの代わりにCo 2.25gを含む硝酸コバルト (II) とNi 2.25gを含む硝酸ニッケル (II) の混合水溶液を添加したこと以外は比較例2と同様にして担持Pt-Co-Ni固溶体合金触媒 (C-38*) を得た。ついでこれを

20 実施例1と同様に処理してPt:Co:Ni原子比=74:13:13なる組成のカーボン担持白金スケルトン合金触媒 (C-39) を得た。他方、C-36*からこの組成の固溶体合金触媒 (C-40*) を直接製造した。

【0062】同様に40%Pt/C (C-37*) 50gを用いてこれにCu 6.5gを含む硝酸銅 (II) 水溶液を添加して担持Pt-Cu固溶体合金触媒 (C-41*) を製造し、これを実施例1の様に処理してPt:Cu原子比=72:28の白金スケルトン合金触媒 (C-42) を製造した。またC-37*から対応する組成の固溶体合金触媒 (C-43*) を直接製造した。

【0063】これらの合金触媒の結晶形、格子定数の比較を表3に示す。

【0064】

【表3】

		固溶体合金 (A)	スケルトン合金 (B)	(B)の組成の固溶体合金 (C)
Pt:Co:Ni	原子比 結晶形 格子定数	C-38* 50:25:25 fcc不規則性 3.774	C-39 74:13:13 fcc不規則性 3.797	C-40* 74:13:13 fcc不規則性 3.845
Pt:Cu	原子比 結晶形 格子定数	C-41* 50:50 fcc不規則性 3.791	C-42 72:28 fcc不規則性 3.809	C-43* 72:28 fcc不規則性 3.852

2. 電極の製造

上記の製造例1, 3, 9, 11~43によって得られた触媒C-1*, C-3*, C-9*, C-11, C-12*~C-43*をそれぞれポリテトラフルオロエチレンの水性分散液 (DuPont社、商品名TEFLO N、TFE-30) 中に超音波で分散させ、触媒とポリ

20 テトラフルオロエチレンとを乾燥重量比50:50で含む均一スラリーを得た。この混合スラリーに塩化アルミニウムを添加する事により綿状の塊を析出させた。予めポリテトラフルオロエチレンで撥水処理したカーボンペーパー支持基質 (東レ製、TGP-H-12) 上に、この綿状の塊を堆積させ、プレスした後乾燥させ窒素気流

中350℃で15分間焼成して電極を得た。触媒C-1*、C-3*、C-9*、C-11、C-12*~C-43*から調製された電極をそれぞれE-1*、E-3*、E-9*、E-11、E-12*~E-43*と称する。これらの電極は全て電極1cm²当たり5.0mgの触媒(乾燥重量換算)を含むように製造された。このように製造した実施例および比較例に係る触媒の電極を以下の性能試験に供した。

3. 性能試験

(1) 酸素還元反応に対する質量活性試験

200℃に保持された105%リン酸電解質に直径24mmの円形の電極試験片の触媒被覆層側を接触させ、他方ガス拡散層側に酸素(O₂)ガスを600ml/minの流量で供給した電極を動作極とし、白金網からな

るカウンター電極に対し白金線に沿って水素ガスをバブリングしたルギン管からなる参照電極(RHE)との間に0から600mA/cm²程度までの種々の電流密度を流した場合の分極電位を測定した。内部抵抗はカレントインターラプション法で補正した。電極E-1*、E-3*、E-11、E-12*~E-43*の各々の電極に対し、電流密度対内部抵抗なし(IRフリー)の電極電位を片対数グラフにプロットし、対RHEプラス900mVにおける電流密度を求め、これから各触媒の質量活性(mA/mgPt)を求めた。結果を第4、5、6および7表に示す。

【0065】

【表4】

触媒		電極	EC. MSA (m ² /g)	O ₂ 還元質 量活性 μA/mgPt)
番号	構成			
C-1*	10% Pt/C	E-1*	120	40
C-9*	合金Pt-Cu(16:84)/C	E-9*	72	70
C-11	スカルトン合金Pt-Cu(16:24)/C	E-11	91	86
C-3*	合金Pt-Cu(76:24)/C	E-3*	75	68

【0066】

【表5】

触媒		電極	EC. MSA (m ² /g)	O ₂ 還元質 量活性 (μA/mgPt)
番号	構成			
C-12*	20% Pt/C	E-12*	116	39
C-13*	合金Pt-Cu(50:50)/C	E-13*	68	69
C-14	スカルトンPt-Cu(71:29)/C	E-14	77	80
C-15*	合金Pt-Co(50:50)/C	E-15*	91	52
C-16	スカルトンPt-Co(83:17)/C	E-16	99	60
C-17*	合金Pt-Co(83:17)/C	E-17*	88	53
C-18*	合金Pt-Ni(50:50)/C	E-18*	88	58
C-19	スカルトンPt-Ni(75:25)/C	E-19	102	68
C-20*	合金Pt-Ni(75:25)/C	E-20*	92	60
C-21*	合金Pt-Cr(52:48)/C	E-21*	78	48
C-22	スカルトンPt-Cr(78:22)/C	E-22	89	58
C-23*	合金Pt-Cr(78:22)/C	E-23*	80	50
C-24*	合金Pt-Mn(45:55)/C	E-24*	68	47
C-25	スカルトンPt-Mn(76:24)/C	E-25	77	54
C-26*	合金Pt-Mn(76:24)/C	E-26*	67	46
C-27*	合金Pt-Ga-Co (51:24:25)/C	E-27*	80	72
C-28	スカルトンPt-Ga-Co (79:9:12)/C	E-28	89	80
C-29*	合金Pt-Ga-Co (79:9:12)/C	E-29*	81	68
C-30*	合金Pt-V-Fe (50:25:25)/C	E-30*	74	68
C-31	スカルトンPt-V-Fe (76:13:11)/C	E-31	85	79
C-32*	合金Pt-V-Fe (76:13:11)/C	E-32*	75	66
C-33*	合金Pt-Fe-Co (48:28:26)/C	E-33*	82	84
C-34	スカルトンPt-Fe-Co (74:13:13)/C	E-34	94	95
C-35*	合金Pt-Fe-Co (74:13:13)/C	E-35*	84	82

【0067】

50 【表6】

触媒		電極	EC. MSA (m^2/g)	O_2 還元質 量活性 $\mu\text{A}/\text{mgPt}$
番号	構成			
C-36*	30% Pt/C	E-36*	107	32
C-38*	合金Pt-Co-Ni (50:25:25)/C	E-38*	80	61
C-39	スカルトン 合金Pt-Co-Ni (74:13:13)/C	E-39	89	68
C-40*	合金Pt-Co-Ni (74:13:13)/C	E-40*	81	62

【0068】

【表7】

触媒		電極	EC. MSA (m^2/g)	O_2 還元質 量活性 $\mu\text{A}/\text{mgPt}$
番号	構成			
C-37*	40% Pt/C	E-37*	100	29
C-41*	合金Pt-Cu(50:50)/C	E-41*	65	58
C-42	スカルトン 合金Pt-Cu(78:28)/C	E-42	76	65
C-43*	合金Pt-Cu(78:28)/C	E-43*	67	55

上記の結果からわかるように、本発明の実施例の触媒を使用した電極E-11、E-14、E-16、E-19、E-22、E-25、E-28、E-31、E-34は、それぞれ同等の白金被覆量を持つ単身白金担持触媒の電極(E-1*)に比べ1.4倍～2.4倍もの高活性を示した。また、従来から知られている担持白金-卑金属固溶体合金触媒を使用した電極と比較しても、約10%から26%高い活性を示した。

(2) 燃料電池単電池試験

電極E-1*をアノードとし、電極E-12*、E-33*、又はE-34をカソードとして、それぞれの触媒被覆層側を向かい合わせ、その間にSiCマトリックスシートに105%リン酸を含浸させた電解質シートを挟みこみ、電極有効面積7.4cm×7.4cmの小型単電池を組み立てた。アノード側に水素ガスを100ml/min、カソード側に空気を600ml/minの流量で供給しながら、200mA/cm²の電流密度で210℃に保持し、IRフリーの端子電圧の経時変化を追跡した。本発明の触媒を用いて調製された電極をカソードとする単電池は従来公知の白金単身触媒を使用した電極や白金-卑金属の固溶体合金触媒を使用した電極をカソードとする単電池に比べ、1000～2000時間

の初期端子電圧が高だけでなく、むしろ7000～8000時間以降の端子電圧低下速度が従来の触媒の約1/2と著しく小さい点で、優れた性能を示した。

【0069】図2に各単電池のIRフリーの端子電圧の経時変化を示す。

【0070】

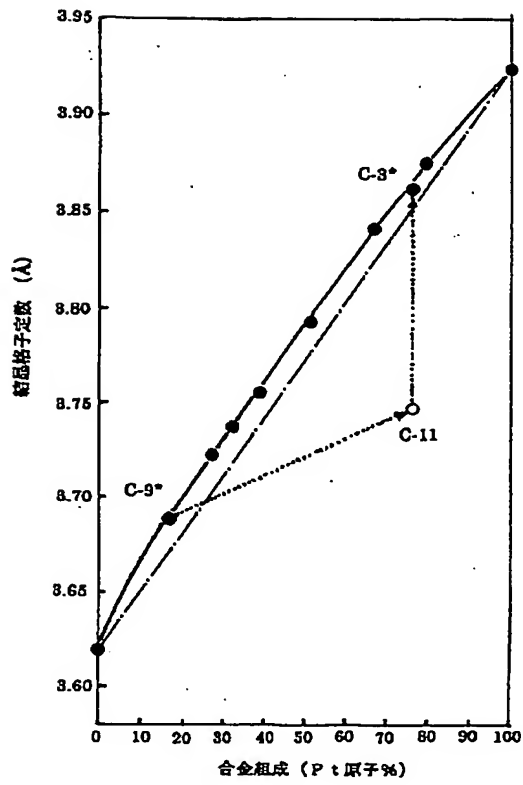
【発明の効果】本発明の白金スケルトン合金触媒は、卑金属リッチの固溶体合金並の圧縮された格子定数とより小さい結晶子径を有するために、燃料電池のカソードにおける酸素還元反応に対して従来のカーボン担持白金-卑金属合金触媒よりも著しく高い質量活性を有する。しかも卑金属の含有量が大幅に抑制されているために長期安定性にも優れており、これを用いた酸電解質燃料電池は高出力、長寿命を発揮し、実用上の効果大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 カーボン担持白金-銅固溶体合金のPt:Cu原子比と面心立方晶格子定数との関係を示す図である。

【図2】 本発明の実施例の触媒を使用した電極と比較例の触媒を使用した電極をそれぞれカソードとするリン酸燃料電池単電池の一定電流密度での運転試験におけるIRフリーの端子電圧の経時変化を示す図である。

【図1】



【図2】

